

RESIN FOR INK-JET RECORDING SUBSTRATE AND INK-JET RECORDING SUBSTRATE

Patent number: JP2001019830
Publication date: 2001-01-23
Inventor: NISHIMURA SHIGEKI; KAKISHITA OSAMU
Applicant: MITSUBISHI PLASTICS IND
Classification:
- **International:** C08L55/00; B41J2/01; B41M5/00; C08L101/16;
C08F290/06
- **european:**
Application number: JP19990194279 19990708
Priority number(s): JP19990194279 19990708

Report a data error here

Abstract of JP2001019830

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a resin which can give a recording layer of an ink-jet recording substrate, capable of forming a non-blotting high quality image by mixing a methyl methacrylate copolymer with a copolymer comprising a quaternary ammonium salt containing monomer component having a specified structure, a polyalkylene glycol component, and a vinyl monomer component with a hydrophilic thermoplastic resin. **SOLUTION:** This composition comprises a polymer compound containing a methyl methacrylate copolymer and a copolymer comprising 20-90 wt. % quaternary ammonium salt containing monomer component represented by the formula, 10-80 wt. % polyalkylene glycol component, and 0-70 wt. % vinyl monomer component such as acrylamide and a hydrophilic thermoplastic resin. The hydrophilic thermoplastic resin is obtained by reacting a polyalkylene oxide prepared by the addition polymerization of ethylene glycol and ethylene oxide and the addition polymerization of the adduct and an alkylene oxide and ethylene oxide with a dicarboxylic acid. In the formula, R₁ is hydrogen or methyl; R₂ to R₄ are each a 1-9C alkyl or the like; and X is a monovalent acid group or the like.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(51)Int.Cl.
 C 08 L 55/00
 B 41 J 2/01
 B 41 M 5/00
 C 08 L 101/16
 // C 08 F 290/06

識別記号

F I
 C 08 L 55/00
 B 41 M 5/00
 C 08 F 290/06
 B 41 J 3/04
 C 08 L 101/00

テマコード(参考)
 2 C 05 6
 B 2 H 08 6
 4 J 00 2
 1 0 1 Y 4 J 02 7

審査請求 未請求 請求項の数 5 OL (全 16 頁)

(21)出願番号 特願平11-194279

(22)出願日 平成11年7月8日(1999.7.8)

(71)出願人 000006172

三菱樹脂株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目5番2号

(72)発明者 西村 茂樹

滋賀県長浜市三ツ矢町5-8 三菱樹脂株
式会社長浜工場内

(72)発明者 堀下 修

滋賀県長浜市三ツ矢町5-8 三菱樹脂株
式会社長浜工場内

(74)代理人 100088904

弁理士 庄司 隆 (外1名)

最終頁に統く

(54)【発明の名称】 インクジェット記録材用樹脂およびインクジェット記録材

(57)【要約】

【課題】インクジェット法で印刷した場合、優れた印刷画像が得られ、高湿度下で保存しても高品質の印刷画像を保持することができるインクジェット記録材を提供することにある。

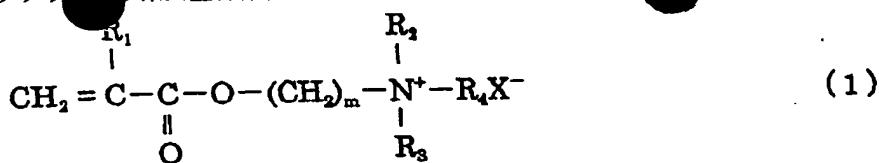
【解決手段】インクジェット記録材が、メチルメタクリレート系共重合体、および特定の第4級アンモニウム塩を有する単量体成分20~90重量%と、ポリアルキレングリコール成分を有する共重合可能な単量体成分10~80重量%と、共重合可能なビニル系単量体成分0~70重量%とかなる共重合体を有する高分子化合物と、親水性の熱可塑性樹脂とを含む樹脂組成物からなる記録層を基材上に備えている。

【特許請求の範囲】

【請求項1】メチルメタクリート系共重合体、および

一般式(1)

【化1】



(式中、R₁は水素またはメチル基を表し、R₂、R₃およびR₄はそれぞれ水素または置換基を有していてもよい炭素数1～9のアルキル基を表し、mは1～10の整数、Xは無機もしくは有機の一価の酸基、または無機酸もしくは有機酸の相応する等価物を表す)

で示される第4級アンモニウム塩を有する単量体成分20～90重量%と、ポリアルキレングリコール成分を有する共重合可能な単量体成分10～80重量%と、共重合可能なビニル系単量体成分0～70重量%とからなる共重合体を有する高分子化合物と、親水性の熱可塑性樹

脂とを含むことを特徴とするインクジェット記録材用樹脂組成物。

【請求項2】一般式(2)

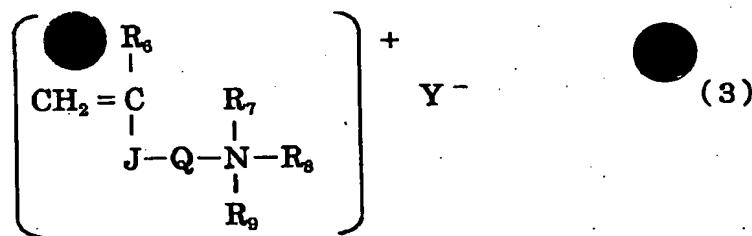
【化2】



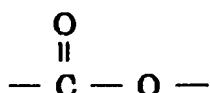
(式中、Gはハロゲン原子を1～3個有する飽和炭化水素基または不飽和炭化水素基を表し、R₅は水素、メチル基、エチル基、塩素原子または臭素原子を表す)

で示されるハロゲン含有単量体5～84重量部と、一般式(3)

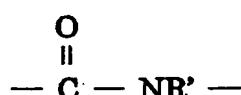
【化3】



(式中、 R_6 は水素、メチル基またはエチル基を表し、 R_7 、 R_8 および R_9 はそれぞれ独立に炭素数1～18のアルキル基、アルケニル基またはアラルキル基を表し、 J は



または



を表し、

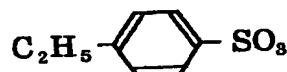
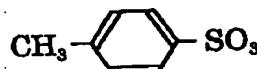
Q は



または



を表し、 Y は塩素原子、臭素原子、沃素原子、 CH_3SO_4 、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_4$ 、



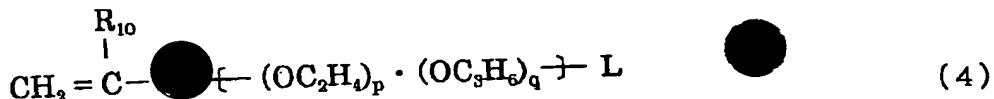
を表し、かつ、上記式中、 R' は水素、メチル基またはエチル基を表し、 s は2～12の整数を表し、 t は1～5の整数を表す)

で示される第4級アンモニウム塩を含む単量体95～140樹脂組成物。

6重量部と、共重合しうるビニル系単量体0～50重量部とを共重合させた高分子化合物と、親水性の熱可塑性樹脂とを含むことを特徴とするインクジェット記録材用

【請求項3】グリシジルメタクリレート及びグリシジルアクリレートのうち少なくとも一つと、一般式(4)

【化4】



(式中、Lはアルキレンオキサイドと反応し得る活性水素を有し、かつアミノ基を含まない化合物から活性水素を除いた有機基を表し、pは5~100、qは0~50の整数を表し、R₁₀は水素またはメチル基を表す)

で示される化合物の少なくとも一つと、イオン基を有するエステル結合型及び/またはアマイド結合型のアクリル酸誘導体及びメタクリル酸誘導体から選択される少なくとも一つとを共重合させた高分子化合物と、親水性の熱可塑性樹脂とを含むことを特徴とするインクジェット

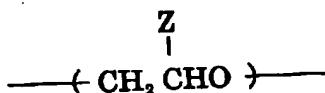
記録材用樹脂組成物。
【請求項4】前記親水性の熱可塑性樹脂が、一般式
(5)
【化5】



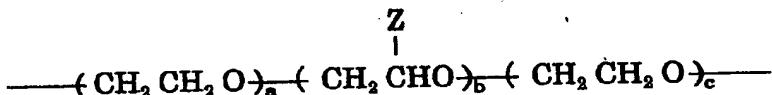
(式中、Aは



と



とからなり、その付加形態が



であり、a、bおよびcはそれぞれ1以上の整数であり、a、b、cより計算される重量比、44(a+c)/(炭素数3以上のα-オレフィンオキシドの分子量) bは80/20~94/6であり、X₁は活性水素基を2個有する有機化合物の残基、Zは炭素数1以上の炭化水素基、R₁₁はジカルボン酸類化合物残基またはジイソシアネート系化合物残基である)

で示されることを特徴とする請求項1から3のいずれかに記載のインクジェット記録材用樹脂組成物。

【請求項5】請求項1から4のいずれかのインクジェット記録材用樹脂組成物を主成分として有する記録層を備えたことを特徴とするインクジェット記録材。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はインクジェット記録材用樹脂組成物および該樹脂組成物を使用したインクジ

エット記録材に関し、特に、第4級アンモニウム塩を含有するインクジェット記録材用樹脂組成物およびインクジェット記録材に関する。

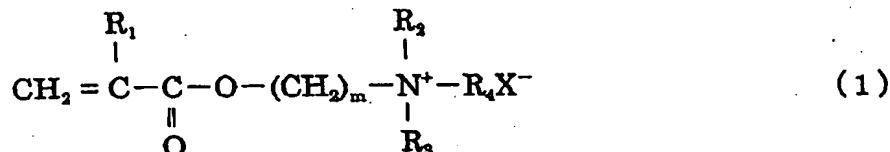
【0002】

【従来の技術】インクジェット記録材におけるにじみを防ぐために第4級アンモニウム塩を添加することが以前から行われてきたが、通常の第4級アンモニウム塩は水溶性のものが多く、親水性の樹脂と組み合わせて用いること、高湿度条件下で保存された場合等にインクのにじみ

を防ぐことができなかつた。また、非水溶性の第4級アンモニウム塩を用いると、溶融法で製造されるインクジェット記録材との相溶性が悪く分散不良となり、高温多湿条件の下ではじみを防止することができなかつた。相溶性をよくするために添加量を増加させると、第4級アンモニウム塩の分散が悪くなりブツが発生して画像品質が低下し、さらに添加量を多くするとフィルム形成が不可能になるという問題があつた。

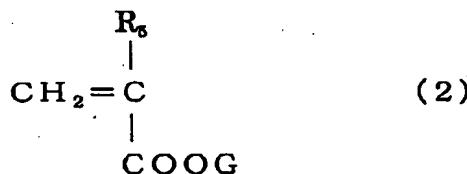
【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は上記問題点を解決すべくなされたものであり、本発明の目的は、インクジェット記録材に印刷した画像等の品質が良好で、かつ、印刷された画像等を高湿度条件下で保存してもインクの滲みが生じないインクジェット記録材およびその記



(式中、R₁は水素またはメチル基を表し、R₂、R₃およびR₄はそれぞれ水素または置換基を有していてもよい炭素数1～9のアルキル基を表し、mは1～10の整数、Xは無機もしくは有機の一価の酸基、または無機酸もしくは有機酸の相応する等価物を表す)

で示される第4級アンモニウム塩を有する単量体成分20～90重量%と、ポリアルキレングリコール成分を有する共重合可能な単量体成分10～80重量%と、共重合可能なビニル系単量体成分0～70重量%とからなる共重合体を有する高分子化合物と、親水性の熱可塑性樹



(式中、Gはハロゲン原子を1～3個有する飽和炭化水素基または不飽和炭化水素基を表し、R₅は水素、メチル基、エチル基、塩素原子または臭素原子を表す)

で示されるハロゲン含有単量体5～84重量部と、一般式(3)

録材に用いられるインクジェット記録材用樹脂組成物を提供することにある。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明は、特定の分子構造を有する第4級アンモニウム塩と親水性樹脂を組み合わせることにより、上記欠点を解消できることを見出し、本発明を完成させるに至つた。特定の第4級アンモニウム塩は少なくとも分子構造の中に第4級アンモニウム塩とアクリル構造を有する高分子化合物であり、親水性樹脂との親和性を向上させたものを用いる。

【0005】すなわち本発明のインクジェット用樹脂組成物は、メチルメタクリレート系共重合体、および一般式(1)

【化6】



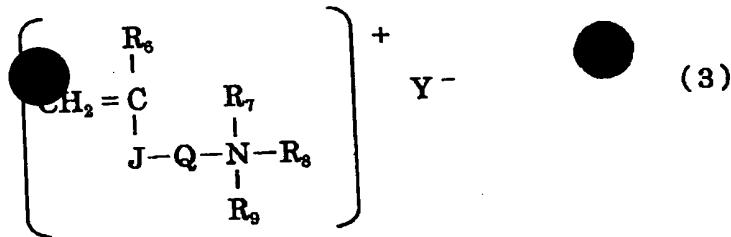
脂とを含むことを特徴とする。

【0006】また、本発明のインクジェット記録材用樹脂組成物は、一般式(2)

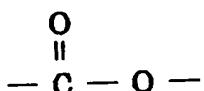
【化7】

(2)

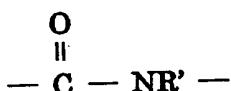
【化8】



(式中、R₆は水素、メチル基またはエチル基を表し、R₇、R₈およびR₉はそれぞれ独立に炭素数1～18のアルキル基、アルケニル基またはアラルキル基を表し、Jは



または

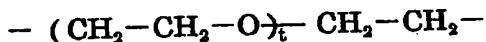


を表し、

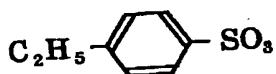
Qは



または



を表し、Yは塩素原子、臭素原子、沃素原子、CH₃SO₄、C₂H₅SO₄、

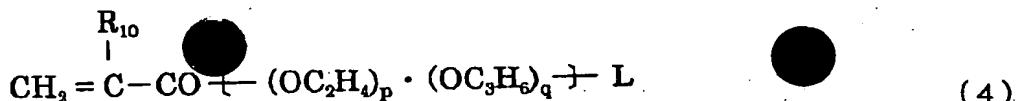


を表し、かつ、上記式中、R'は水素、メチル基またはエチル基を表し、sは2～12の整数を表し、tは1～5の整数を表す)

で示される第4級アンモニウム塩を含む単量体95～1
6重量部と、共重合しうるビニル系単量体0～50重量
部とを共重合させた高分子化合物と、親水性の熱可塑性
樹脂とを含むことを特徴とする。

【0007】本発明のインクジェット記録材用樹脂組成物は、グリシジルメタクリレート及びグリシジルアクリレートのうち少なくとも一つと、一般式(4)

【化9】



(式中、Lはアルキレンオキサイドと反応し得る活性水素を有し、かつアミノ基を含まない化合物から活性水素を除いた有機基を表し、pは5~100、qは0~50の整数を表し、R₁₀は水素またはメチル基を表す)

で示される化合物の少なくとも一つと、イオン基を有するエステル結合型及び/またはアマイド結合型のアクリル酸誘導体及びメタクリル酸誘導体から選択される少なくとも一つとを共重合させた高分子化合物と、親水性

の熱可塑性樹脂とを含むことを特徴とする。
10 【0008】ここで、前記親水性の熱可塑性樹脂は、一般式(5)
【化10】

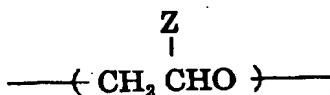


(5)

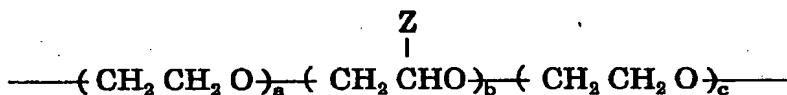
(式中、Aは



と



とからなり、その付加形態が



であり、a、bおよびcはそれぞれ1以上の整数であり、a、b、cより計算される重量比、44(a+c)/(炭素数3以上のα-オレフィンオキシドの分子量) bは80/20~94/6であり、X₁は活性水素基を2個有する有機化合物の残基、Zは炭素数1以上の炭化水素基、R₁₁はジカルボン酸類化合物残基またはジイソシアネート系化合物残基である)

で示示されることができる。

【0009】本発明のインクジェット記録材は、上記インクジェット記録材用樹脂組成物のいずれかを主成分として有する記録層を備えたことを特徴とする。

【0010】

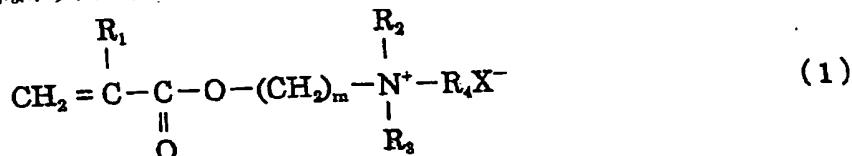
【発明の実施の形態】本発明のインクジェット記録材は、基材上に記録層を有するものであり、第1の態様の記録層は、メチルメタクリレート系共重合体、および下記一般式(1)で示される4級アンモニウム塩基を有する単量体成分20~90重量%と、ポリアルキレングリ

コール成分を有する共重合可能な単量体成分10~80重量%と、共重合可能なビニル系単量体成分0~70重量%とからなる共重合体を有する高分子化合物(I)と、親水性の熱可塑性樹脂とを含む樹脂組成物を主成分とする。

【0011】本発明において高分子化合物(I)を構成する共重合体は、一般式(1)で示される4級アンモニウム塩基を有する単量体成分が30~80重量%、ポリアルキレングリコール成分を有する共重合可能な単量体50成分が20~70重量%、共重合可能なビニル系単量体

成分为0～50重量%であることが好ましい。

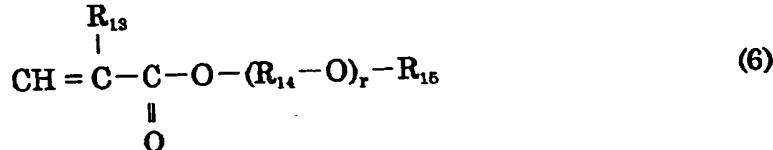
【0012】4級アンモニウム基を有する単量体成分が20重量%以上であれば良好な制電性を付与することができ、共重合可能なポリアルキレングリコール成分を



式中、R₁は水素またはメチル基を表し、R₂、R₃およびR₄はそれぞれ水素または置換基を有していてもよい炭素数1～9のアルキル基を表し、m=1～10の整数、好ましくはm=2～6の整数、Xは無機もしくは有機の一価の酸基、または無機酸もしくは有機酸の相応する等価物を表し、X⁻は一般式R₁₂SO₃⁻もしくはR₁₂OSO₃⁻で示されるカウンターアニオンを表す。ただし、R₁₂は水素またはフェニル基を含んでいてもよい炭素数1～20のアルキル基である。

【0013】メチルメタクリレート系共重合体とは、メチルメタクリレート単位50重量%以上と他の共重合体の単量体単位50重量%以下とからなる重合体である。メチルメタクリレートと共に重合する他の共重合体としては、例えば、エチルメタクリレート、ブチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート等のアルキルメタクリレート類、メチルアクリレート、エチルアクリレート、ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート等のアルキルアクリレート類、スチレン、アクリロニトリル、メタクリル酸、アクリル酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸、ビニルトルエン等が挙げられ、好ましくはメチルアクリレート等のアルキルアクリレート類およびスチレンが挙げられる。また、メチルメタクリレート系共重合体は、25℃のトルエン溶媒における極限粘度が0.4～0.8dL/gであることが好ましい。

【0014】上記一般式(1)で示される4級アンモニウム塩基を有する単量体成分とは、アミンを有するメタクリレートもしくはアクリレートが4級化剤によって4級化されたものである。アミンを有するメタクリレート



ただし、式中、R₁₃は水素またはメチル基、R₁₄は枝分かれしていてもよい炭素数4以下のアルキル基、R₁₅は水素または炭素数1～20のアルキル基、rは1～500の整数を表す。

【0018】本発明に好ましく用いられるポリアルキレングリコール成分を有する共重合可能な単量体成分は未

有する単量体成分が1.0重量%以上であれば高分子化合物の透明性を損なうことはない。

【化11】

10 もしくはアクリレートとしては、ジメチルアミノエチルメタクリレート、ジエチルアミノエチルメタクリレート、ジメチルアミノプロピルメタクリレート、ジメチルアミノエチルアクリレート、ジエチルアミノエチルアクリレート、ジメチルアミノブチルメタクリレート、ジヒドロキシエチルアミノエチルメタクリレート、ジプロピルアミノエチルメタクリレート、ジブチルアミノエチルメタクリレート等が挙げられる。

【0015】4級化剤としては、ジメチル硫酸、ジエチル硫酸、ジプロピル硫酸等のアルキル硫酸類、p-トルエンスルホン酸メチル、ベンゼンスルホン酸メチル等のスルホン酸エステル、ジメチル亜硫酸等のアルキル亜硫酸、トリメチルホスフェイト等のアルキルリン酸、アルキルクロライド、ベンジルクロライド、アルキルクロライド、アルキルプロマイド等の各種のハライドが用いられ、特に、アルキル硫酸、スルホン酸エステルが耐熱分解性の点から好ましい。

【0016】なお、本発明に用いられる第4級アンモニウム塩は非水溶性であることが好ましく、このことは高分子化合物(I)に限定されるものではなく、後述する高分子化合物についても同様である。

【0017】共重合可能なポリアルキレングリコール成分を有する単量体成分としては、末端スチリルのポリアルキレングリコールマクロマー、末端ビニルのポリアルキレングリコールマクロマー等が好ましく使用することができ、特に好ましい単量体成分は、下記一般式(6)で示される、末端メタクリレートもしくはアクリレートのポリアルキレングリコールマクロマーである。

【化12】

端メタクリレートもしくはアクリレートのポリアルキレングリコールマクロマーである。具体的には、例えば、ポリエチレングリコール(4)モノメタクリレート、ポリエチレングリコール(23)モノメタクリレート、ポリエチレングリコール(300)モノメタクリレート、ポリエチレングリコール(23)モノアクリレート、ポ

50

リプロピレングリコール(23)モノメタクリレート、
ポリプロピレングリコール(23)モノアクリレート、
ポリエチレングリコール(23)モノメタクリレートモノ
メチルエーテル、ポリエチレングリコール(23)モノ
メタクリレートモノブチルエーテル、ポリプロピレン
グリコール(23)モノアクリレートモノメチルエーテ
ル、ポリエチレングリコール(23)モノメタクリレ
トモノノニルエーテル、ポリエチレングリコール(2
3)モノメタクリレートモノステアリルエーテル、ポリ
プロピレングリコール(23)モノメタクリレートモノ
メチルエーテル、ポリエチレングリコール(4)モノメ
タクリレートモノメチルエーテル、ポリエチレングリコ
ール(9)モノメタクリレートモノメチルエーテル、ポ
リエチレングリコール(300)モノメタクリレートモノ
メチルエーテル、ポリエチレングリコール(23)モノ
メタクリレートモノオレイルエーテル等(かっこ内の
数字はポリアルキレングリコールのユニット数を示す)
が挙げられる。

【0019】共重合可能なビニル系単量体成分としては、公知の単量体、例えば、メタクリル酸アルキルエス
テル、アクリル酸アルキルエステル、アクリル酸、メタ
クリル酸、アクリルアミド、メタクリルアミド、酢酸ビ
ニル、不飽和ニトリル、芳香族ビニル、アルキルビニル
エーテル、アルキルビニルケトン、2-ヒドロキシアル
キル(メタ)アクリレート、塩化ビニル、塩化ビニリデ
ン、イソブテン、2-アシッドホスフォキシエチル(メ
タ)アクリレート等の1種または2種以上の単量体を使
用することができる。

【0020】上記共重合体の製造法については特に限定
はなく、溶液重合、バルク重合等の手段を用いること
ができる、例えば、特開昭64-63739号第4頁左下欄

および実施例の記載に基づいて製造することができる。

【0021】また、上記メチルメタクリレート系共重合
体と上記共重合体とからなる高分子化合物は、例えば、
共重合体の存在下でメチルメタクリレート系共重合体を
重合することにより、または共重合体とメチルメタクリ
レート系共重合体とを加熱溶融混合することにより作製
することができるが、本発明はこれらに限定されるもの
ではない。

【0022】本発明において、上記高分子化合物の分子
量は1000以上であることが好ましい。分子量が10
00以上であれば、良好な恒久制電性が得られる。

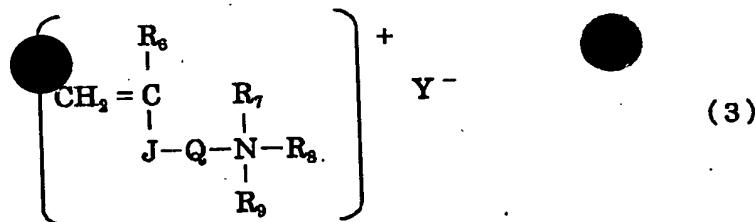
【0023】本発明の第2の態様の記録層は、上記高
分子化合物(I)の代わりに高分子化合物(II)を用い
ることができ、好ましく用いられる高分子化合物(II
I)は下記一般式(2)で示されるハロゲン含有単量体
5~84重量部と、一般式(3)で示される第4級アン
モニウム塩を含む単量体95~16重量部と、共重合し
うるビニル系単量体0~50重量部とを共重合せしめた
高分子化合物である。

20 【化13】

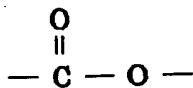


ただし、式中、Gはハロゲン原子を1~3個有する炭素
数1~6の飽和炭化水素基または不飽和炭化水素基、R
5は水素、メチル基、エチル基、塩素原子または臭素原
子を示す

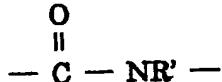
30 【化14】



ただし、式中、 R_6 は水素、メチル基またはエチル基を表し、 R_7 、 R_8 および R_9 はそれぞれ独立に炭素数1～18のアルキル基、アルケニル基またはアラルキル基を表し、 J は



または



(式中、 R' は水素、メチル基またはエチル基を表す)

を表し、

Q は

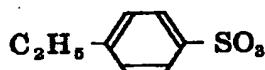
$- (CH_2)_s -$ (式中、 s は2～12の整数を表す)

または

$- (CH_2 - CH_2 - O)_t - CH_2 - CH_2 -$

(式中、 t は1～5の整数を表す)

を表し、 Y は塩素原子、臭素原子、沃素原子、 CH_3SO_4 、 $C_2H_5SO_4$ 、



を表す。

【0024】高分子化合物(I)は、ハロゲン含有単量体が6～75重量部、第4級アンモニウム塩を含む単量体が93、5～25重量部、ビニル系単量体が0～35重量部であることが好ましく、特に、ハロゲン含有単量体が9～50重量部、第4級アンモニウム塩を含む単量体が91～50重量部、ビニル系単量体が0～25重量部であることが好ましい。

【0025】ここで、ハロゲン含有単量体としては、例えば、2-クロロエチルアクリレート、3-クロロプロピルアクリレート、3-ブロモブチルアクリレート、2, 3-ジブロモブロピルアクリレート、2, 3-ジク

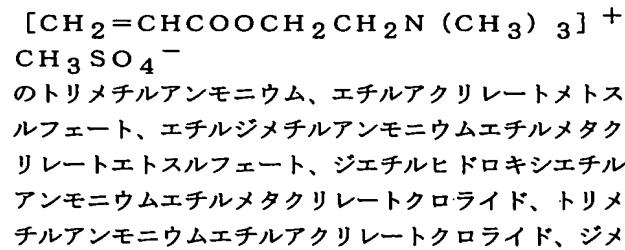
40 ロプロピルアクリレート、 β -クロロアリルアクリレート、 γ -クロロアリルアクリレート、3, 3-ジクロロ-2-プロペニルアクリレート、p-クロロフェニルアクリレート、2-クロロエチル- α -クロロアクリレート、クロロメチル- α -クロロアクリレート、ブロモメチル- α -クロロアクリレート、トリクロロ- α -クロロアクリレート、3-クロロプロピル- α -クロロアクリレート、2-クロロ-2-メチル- α -クロロアクリレート、2-クロロ-3-メチル- α -クロロアクリレート、2, 3-ジブロモブチル- α -クロロアクリレート、2, 3-ジブロモブチル- α -クロロアクリレ

50

ート、2, 3-ジヨードプロピルアクリレート、2-クロロ-3-プロモプロピルアクリレート、2-クロロ-3-ヨードプロピルアクリレート、4-プロモブチルアクリレート、2, 3-ジプロモプロピル- α -プロモアクリレート、5-クロロベンチルアクリレート、2, 3-ジプロモブチル- α -プロモアクリレート、2-プロモプロピル- α -プロモアクリレート、2-クロロブチルアクリレート、3, 4-ジプロモブチルアクリレート、2-クロロ-1-メチルブチルアクリレート、4-プロモペンチルアクリレート、4, 5-ジクロロベンチルアクリレート、0-クロロフェニルアクリレート、クロロメチルメタクリレート、2-クロロエチルメタクリレート、2, 3-ジプロモプロピルメタクリレート、2-ヨードエチルメタクリレート、2-フルオロエチルメタクリレート、2, 2, 2-トリクロロエチルメタクリレート、0-クロロフェニルメタクリレート、p-クロロフェニルメタクリレート、2, 4-ジクロロフェニルメタクリレート、2, 4, 6-トリクロロフェニルメタクリレート、2, 3-ジヨードプロピルメタクリレート、2-クロロ-3-プロモメタクリレート、3-プロモブチルメタクリレート、2, 3-ジクロロブチルメタクリレート、2-プロモブチルメタクリレート、3, 4-ジプロモブチルメタクリレート、4, 5-ジプロモペンチルメタクリレート、4-クロロベンチルメタクリレート、3-プロモプロピルメタクリレート、4-プロモブチルメタクリレート、5-プロモペンチルメタクリレート、2-クロロエチル- α -エチルアクリレート、3-クロロプロピル- α -エチルアクリレート、3-プロモブチル- α -エチルアクリレート、2, 3-ジクロロプロピル- α -エチルアクリレート等が挙げられ、耐久性向上の点から、隣接した炭素にハロゲン原子を有する単量体、例えば、2, 3-ジクロロプロピルアクリレート、2, 3-ジプロモプロピルアクリレート、2, 3-ジプロモブチルメタクリレート、2, 3-ジクロロブチルメタクリレートが好ましい。

【0026】第4級アンモニウム塩を含む単量体としては、例えば、

構造式



チルベンジルアンモニウムプロピルアクリレートプロマイド、ジエチルメチルアンモニウムエチルアクリレートメトスルフェート、ジエチルブチルアンモニウムエチルメタクリレートスルフェート、ジメチルセチルアンモニウムエチルアクリレートクロライド、ジメチルエチルアンモニウムブチルメタクリレートクロライド、ジメチルアンモニウムオクチルアクリレートメトスルフェート、トリエチルアンモニウムデシルアクリレートエトスルフェート、ジメチルアリルアンモニウムエチルアクリレートプロマイド、

10 構造式 $[\text{CH}_2=\text{CHCOOCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)_2]^+ \text{CH}_3\text{SO}_4^-$ のジエチルメチルアンモニウムエチルモノ(オキシエチル)アクリレートメトスルフェート、トリエチルアンモニウムエチルモノ(オキシエチル)メタクリレートプロマイド、トリエチルアンモニウムエチルトリ(オキシエチル)メタクリレートプロマイド、トリエチルアンモニウムペンタ(オキシエチル)アクリレートエトスルフェート、

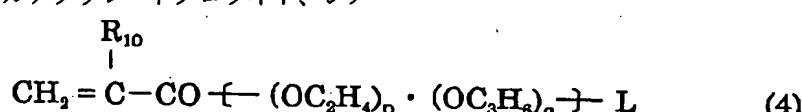
20 構造式 $[\text{CH}_2=\text{CHCONHC}_2\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)_2]^+ \text{CH}_3\text{SO}_4^-$ のジエチルメチルアンモニウムエチルアクリルアミドメトスルフェート、トリメチルアンモニウムプロピルメタクリルアミドプロマイド、ジメチルハイドロキシエチルアンモニウムオクチルアクリルアミドクロライド、ジメチルエチルアンモニウムデシルアクリルアミドエトスルフェート等が挙げられる。

【0027】ビニル系単量体としては、高分子化合物(I)において既に列挙したビニル系単量体と同様のものが好ましく用いられる。

30 【0028】上記高分子化合物(I)は公知の共重合法により、すなわち乳化重合、溶液重合等により製造することができ、例えば、特公昭49-16033号第8~10欄および実施例の記載に基づいて製造することができる。

【0029】本発明の第3の態様の記録層は、上記高分子化合物(I)の代わりに高分子化合物(III)を用いることができ、好ましく用いられる高分子化合物(III)は、グリシジルメタクリレートおよびグリシジル40 アクリレートのうち少なくとも一つと、下記一般式(4)で示される化合物の少なくとも一つと、イオン基を有するエステル結合型及び/またはアマイド結合型のアクリル酸誘導体及びメタクリル酸誘導体から選択される少なくとも一つとの共重合体である。

【化15】

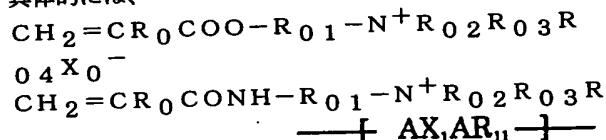


式中、Lはアルキレンオキサイドと反応し得る活性水素を有し、かつアミノ基を含まない化合物から活性水素を除いた有機基、pは5~100、qは0~50、R₁₀は水素またはメチル基を表す。

【0030】ここで、一般式(4)において、アルキレンオキサイドと反応しうる活性水素を有し、かつアミノ基を含まない化合物とは、例えば、ヒドロキシル基、カルボキシル基、メルカブト基、アミド基等の基を分子中に1個またはそれ以上有する化合物を表す。アルキレンオキサイドと反応し得る活性水素を有し、かつアミノ基を含まない化合物から活性水素を除いた有機基とは、実用的には1個の活性水素を有する化合物からその活性水素を除いた型の熱に対して安定な基が望ましく、特に使用しやすい化合物を挙げると、メタノール、エタノール、ブタノール、オクタノール、ラウリルアルコール、オレイルアルコール、ステアリルアルコール、2-エチルヘキシルアルコール、ベンジルアルコール等のようなアルコール類、フェノール、アルキルフェノール、ナフトール、フェルフェノール等のフェノール類、メチルステアラミド、ラウリルオレアミド、ε-カプロラクタム等のようなアマイド類から活性水素を除いた残基等である。その他、低級または高級脂肪酸、芳香族カルボン酸、アルキルメルカプタン等もある。

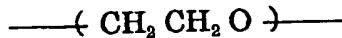
【0031】一般式(4)におけるエチレンオキサイドとプロピレンオキサイドの割合は任意に選ぶことができるが、p=5~100、q=0~50が適当であり、好ましくはこの範囲でも比較的大きい方である。

【0032】本発明に用いられるイオン基を有するエステル結合型および/またはアマイド結合型のアクリル酸誘導体およびメタクリル酸誘導体としては、例えば、アクリル酸もしくはメタクリル酸、またはそれらの低級アルキルエステルのうち少なくとも1種類とN,N-ジアルキルアルカノールアミン、N,N-ジアルキルアルキレンジアミン等をエステル結合またはアマイド結合した型の化合物の第3級アミノ基をさらに適当な4級化剤で4級化することによって得られる第4級アンモニウムカチオン化合物、両性化合物あるいはスルホン酸基やリン酸基等のアニオン基を有する型の誘導体が挙げられる。具体的には、



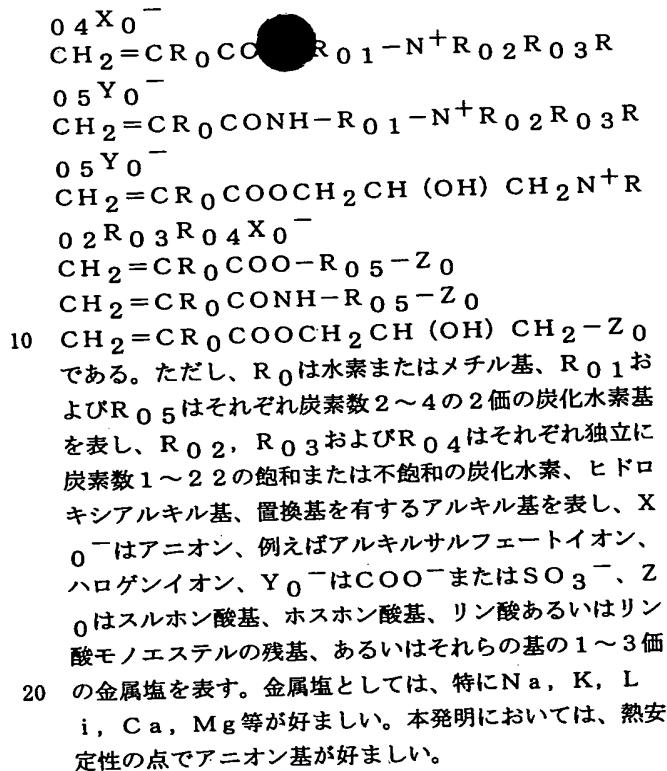
式中、Aは

【化17】



と

【化18】

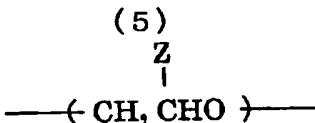


【0033】上記高分子化合物(III)は各種の重合法によって製造することができ、例えば、上記3種類の成分の混合物を重合することによって、またはグリジルメタクリレートおよび/またはグリジルアクリレートと一般式(4)で示される化合物とをあらかじめ重合させたものに、イオン基を導入することによって製造することができる。具体的には、特公昭46-97号第5~6欄および実施例の記載に基づいて製造することができる。

【0034】好ましく用いられる親水性の熱可塑性樹脂は、分子構造の中に疎水基を適切にいれることにより熱可塑性と親水性を保持した下記式で表わされる高分子化合物である。記録層がかかる構成をとることにより、更にインクジェットプロッターでの印字後の画像形成性に他素材では得られないような優れたインクジェット記録材を提供することができる。

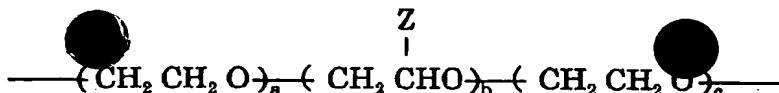
【0035】本発明に好ましく用いられる親水性の熱可塑性樹脂は、下記一般式(5)で表される繰り返し単位から構成される。

【化16】



とからなり、その付加形態が

【化19】



であり、a、bおよびcはそれぞれ1以上の整数であり、a、b、cより計算される重量比、4.4 (a+c) / (炭素数3以上のα-オレフィンオキシドの分子量) b、は80/20~94/6であり、X₁は活性水素基を2個有する有機化合物の残基、Zは炭素数1以上の炭化水素基、R₁₁はジカルボン酸類化合物残基またはジイソシアネート系化合物残基である。

【0036】ここで、活性水素基を2個有する有機化合物としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、ビスフェノールA、アニリンプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール等がある。

【0037】上述した重量比、すなわち4.4 (a+c) / (炭素数3以上のα-オレフィンオキシドの分子量) b、が80/20より小さいと親水性が低下し、インク吸水性、印刷適性で劣るものとなる。一方、94/6を超えると、インクの滲み耐水性等の点で劣るものとなる。Zは前記一般式(5)で示される樹脂組成物に疎水性を付与する機能を有する物であり、例えば好ましいものとしてはエチル基等のアルキル基等が上げられ、a、b、cの割合を上述の範囲内とすることにより、親水性を失わず、かつ、水に対して不溶化することができる。

【0038】かかる熱可塑性樹脂は、エチレングリコールにエチレンオキシドを付加重合した後、アルキレンオキシドを付加重合し、さらにエチレンオキシドを付加重合して生成したポリアルキレンオキシドにジカルボン酸化合物またはジイソシアネート化合物を反応させて生成することができる。

【0039】上記ジカルボン酸化合物としては環状ジカルボン酸化合物または直鎖状ジカルボン酸化合物が望ましく、ジカルボン酸、ジカルボン酸無水物、ジカルボン酸の低級アルキルエステルが挙げられる。上記ジカルボン酸としては、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、マロン酸、コハク酸、セバシン酸、マレイイン酸、フマル酸、アジピン酸、イタコン酸が挙げられる。上記ジカルボン酸無水物としては、上記各種ジカルボン酸の無水物が挙げられる。また、上記ジカルボン酸の低級アルキルエステルとしては、上記各種のジカルボン酸のメチルエステル、ジメチルエステル、エチルエステル、ジエチルエステル、プロピルエステル、ジプロピルエステル等が挙げられる。

【0040】特に好ましくは、炭素数12~36の直鎖状ジカルボン酸およびその低級アルキルエステルが挙げられ、1,10-デカメチレンジカルボン酸、1,14-テトラデカメチレンジカルボン酸、1,18-オクタデカメチレンジカルボン酸、1,32-ドトリアコンタメチレンジカルボン酸等が挙げられる。上記その低級

アルキルエステルとしては、これらジカルボン酸のメチルエステル、エチルエステル、プロピルエステル、ジプロピルエステル等が挙げられる。これらは単独で、もしくは2種以上併せて用いることができる。なかでも、反応の容易性という観点から、上記ジカルボン酸無水物およびジカルボン酸の低級アルキルエステルを用いることが好ましい。

【0041】上記ジイソシアネート化合物としては、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、トルエンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、メチレンビスシクロヘキシルジイソシアネート等が挙げられる。これらは単独で、または2種以上併せて用いることができる。

【0042】上記構成の記録材を作製する場合の高分子化合物の添加量は樹脂組成物中、10重量%~40重量%であることが望ましい。添加量が10重量%未満では、印刷されたインクジェット記録材を温度40°Cで相対湿度90%RHなどの厳しい条件下で保存した場合にはインクのにじみを完全に防止することは困難であり、40重量%より多いと、記録材表面にブツが生じる場合があり、印刷された画像品質に影響を及ぼすことがある。

【0043】本発明においては、本発明の特性を損なわない範囲内で酸化防止剤、紫外線防止剤等の各種の添加剤をさらに含有させることができる。例えば、溶融押出時の熱劣化を防止するために、樹脂組成物中に酸化防止剤を含有させることができると、なお、熱安定性向上のために添加する酸化防止剤の量としては、0.5重量%程度が適当である。

【0044】本発明のインクジェット記録材は、基材と、該基材上に設けられた特定の記録層とを有し、記録層は基材表面にコーティングすることにより設けられていても、または接着剤を介して設けられていてもよいし、あるいは積層体として溶融押し出し等により設けられていてもよい。このようなインクジェット記録材は公知の方法により形成することができ、例えば、特開平10-71763号の記載に従って得ることができる。なお、基材としては用途によってプラスチック、紙等の各種のものを用いることができ、例えば、オーバーヘッドプロジェクター等に用いられるインクジェット記録材としては透明な基材が選択される。

【0045】

【実施例】以下に本発明を実施例を用いて具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0046】実施例1

50 エチレングリコールにエチレンオキシドを付加重合した

後、ブチレンオキシドを付加重合し、さらにエチレンオキシドを付加重合して得たポリアルキレンオキシドにオクタデカン-1, 18-ジカルボン酸メチルを加えてエステル交換反応を行い、重量平均分子量15万の親水性の熱可塑性樹脂を得た。

【0047】 ジエチルアミノエチルメタクリレート37重量部、ハイドロキノンモノメチルエーテル4重量部、およびメタノール450重量部を攪拌しながらジメチル硫酸252重量部およびメタノール80重量部の混合物を30℃以下で滴下した。滴下終了後、30分間攪拌を続けて、4級アンモニウム塩基を有するモノマー溶液を調整した。得られた4級アンモニウム塩基を有するモノマー溶液にアゾビスイソブチロニトリル6重量部、n-オクチルメルカプタン4重量部、メタノール480重量部、およびポリエチレングリコール(23)モノメタクリレートモノメチルエーテル620重量部を加えて、温度60℃、窒素雰囲気の条件下で4時間重合させた。重合後そのまま真空乾燥して高分子化合物を得た。

【0048】 得られた親水性の熱可塑性樹脂の100重量%に対し、得られた高分子化合物の30重量%を添加し、さらにトコフェノール(BASF社製、商品名「Univinol 2000AO」)を1重量%添加した後、押出機にて、Tダイの温度が140℃の条件で厚さ20μmの層となるように、厚さ100μmのポリエチレンテレフタレート(PET)フィルム上に押し出して、コティングされた製版用透明プラスチックフィルムのインクジェット記録材(サンプル1)を作製した。

【0049】実施例2

実施例1において、高分子化合物の添加量を8重量%と代えた以外は実施例1と同様にして製版用フィルムのインクジェット記録材(サンプル2)を作製した。

$$\text{線のにじみ率} (\%) = \frac{\text{試験後の線の太さ} - \text{試験前の線の太さ}}{\text{試験前の線の太さ}} \times 100$$

【0054】 ただし、試験後とはサンプルを恒温恒湿槽に入れて24時間放置した後をいい、試験前とはサンプルを恒温恒湿槽に入れる前をいう。得られた結果を下記表1に示す。

【0055】

【表1】

	サンプル No.	印刷品質	線のにじみ率
実施例1	1	A	100%
実施例2	2	A	108%
実施例3	3	B	100%
比較例1	4	A	120%

【0056】 表1から明らかなように、高分子化合物が10~40重量%の範囲内で分散された実施例1のインクジェット記録材(サンプル1)は、優れた印刷品質を保持し、かつ高温多湿にも耐えうる耐湿性が付与されて

【0050】実施例3

実施例1において、**○**子化合物の添加量を45重量%と代えた以外は実施例1と同様にして製版用フィルムのインクジェット記録材(サンプル3)を作製した。

【0051】比較例1

吸水性樹脂を押出機にて、Tダイの温度が140℃の条件で厚さ20μmの層となるように、厚さ100μmの易接着性PETフィルムに熱ラミネートして、製版用の透明プラスチックフィルムのインクジェット記録材(サンプル4)を作製した。

【0052】評価方法

1) 印刷品質の評価

実施例1~3および比較例1の各サンプル(サンプル1~4)に、ヒューレットパッカード社製、商品名「デジインクジェット350C」を用いて、独自に作製した印字パターンを印刷した。印刷された印字パターンを肉眼で観察して、印字出力品質の評価を行った。ただし、評価基準は以下の通りである。

評価基準:

- 20 A 優れている
- B レベル「A」には達しないが実用レベルの範囲内である
- C 劣る

【0053】2) 耐湿性の評価

印刷品質の評価で用いた印字パターンを印刷した各サンプルを、温度40℃、相対湿度90%RHに設定した恒温恒湿槽内に入れて24時間放置し、印字パターンの線のにじみについて評価を行った。ただし、線のにじみは下記式により、「線のにじみ率」で示した。にじみ率が30 110%を越すと、実用的でなくなる。

【数1】

試験後の線の太さ - 試験前の線の太さ

- 30 × 100
- 試験前の線の太さ
- いた。高分子化合物の含有量が40重量%より多い実施例3のインクジェット記録材(サンプル3)は、サンプル1と印刷品質について比較するとやや劣ったが、実用可能なレベルのものであった。また、高分子化合物の添加量が10重量%未満の実施例2のインクジェット記録材(サンプル2)は、線のにじみが発生したが実用可能なレベルのものであった。一方、吸水性樹脂のみからなる記録層を有する比較例1のインクジェット記録材(サンプル4)は、線のにじみが激しく、実用不可能なものであった。

【0057】実施例4

エチレングリコールにエチレンオキシドを付加重合した後、ブチレンオキシドを付加重合し、さらにエチレンオキシドを付加重合して得たポリアルキレンオキシドにオクタデカン-1, 18-ジカルボン酸メチルを加えてエステル交換反応を行い、重量平均分子量15万の親水性

- 50

の熱可塑性樹脂を得た。

【0058】エチルジメチルアミノウムエチルメタクリレートエトスルフェートの100gと、水120gとレペノールWZ（花王石鹼社製のアニオン活性剤）2.4gと、エマロシクスNX-2000（吉村油脂社製の非イオン活性剤）2.4gとかなる混合物を攪拌しながら40℃で十分に乳化させ、65℃まで温度を上げた後、過硫酸アンモニウム1.2gを加え、10分間放置した後、2,3-ジプロモプロピルメタクリレート20gを徐々に30分間かけて滴下した。反応の進行と共に白色透明な溶液は薄黄緑色を経て次第に不透明な白色へと変化して粘性が増し、系内の温度は70℃まで上昇した。更に30分間攪拌を続けて反応開始後2時間30分で反応を完了した。生成した共重合体エマルジョンに大量のアセトンを加え共重合体を沈殿せしめた。この共重合体を分離した後、少量の水に溶かし再度アセトンで沈降させる操作を行った。この操作を3回繰り返して精製したのち十分に乾燥させ、A:B=5:1の組成比を持つ共重合体の高分子化合物を得た。

【0059】得られた親水性の熱可塑性樹脂の100重量%に対し、得られた高分子化合物の30重量%を添加し、さらにトコフェノール（BASF社製、商品名「Uvinul 2000AO」）を1重量%添加した後、押出機にて、Tダイの温度が140℃の条件で厚さ20μmの層となるように、厚さ100μmのポリエチレンテレフタレートフィルム上に押し出して、コーティングされた製版用透明プラスチックフィルムのインクジェット記録材（サンプル5）を作製した。

【0060】実施例5

実施例4において、高分子化合物の添加量を8重量%と代えた以外は実施例4と同様にして製版用フィルムのインクジェット記録材（サンプル6）を作製した。

【0061】実施例6

実施例4において、高分子化合物の添加量を45重量%と代えた以外は実施例4と同様にして製版用フィルムのインクジェット記録材（サンプル7）を作製した。

【0062】比較例2

吸水性樹脂を押出機にて、Tダイの温度が140℃の条件で厚さ20μmの層となるように、厚さ100μmの易接着性PETフィルムに熱ラミネートして、製版用透明プラスチックフィルムのインクジェット記録材（サンプル8）を作製した。

【0063】得られた実施例4～6および比較例2の各サンプル（サンプル5～8）について、実施例1と同様の印刷品質の評価、耐湿性の評価を行った。得られた結果を下記表2に示す。

【0064】

【表2】

	サンプル No.	印刷品質	線のにじみ率
実施例4	5	A	102%
実施例5	6	A	107%
実施例6	7	B	100%
比較例2	8	A	125%

【0065】表2から明らかなように、高分子化合物が10～40重量%の範囲内で分散された実施例4のインクジェット記録材（サンプル5）は、優れた印刷品質を保持し、かつ高温多湿にも耐えうる耐湿性が付与されていた。高分子化合物の含有量が40重量%より多い実施例6のインクジェット記録材（サンプル7）は、サンプル5と印刷品質について比較すると多少劣ったが実用可能なレベルのものであった。また、高分子化合物の添加量が10重量%未満の実施例5のインクジェット記録材は、線のにじみが生じたが実用可能なレベルのものであった。一方、吸水性樹脂のみからなる記録層を有する比較例2のインクジェット記録材（サンプル8）は、線のにじみが激しく、実用不可能なものであった。

【0066】実施例7

エチレングリコールにエチレンオキシドを付加重合した後、ブチレンオキシドを付加重合し、さらにエチレンオキシドを付加重合して得たポリアルキレンオキシドにオクタデカ-1,18-ジカルボン酸メチルを加えてエステル交換反応を行い、重量平均分子量15万の親水性の熱可塑性樹脂を得た。

【0067】あらかじめ134gの水に溶解した亜硫酸ソーダ63g（1/2モル）溶液を過剰のグリシジメタクリレート142g（1モル）に攪拌下に連続的に添

30 加、反応温度を約40～60℃に保って20時間反応させスルホン化をほぼ完成し、分子量1500のエトキシポリエチレングリコールメタクリレート1.500g（1モル）、グリシジルメタクリレート142g（1モル）、及びイソプロパノール（溶媒として）を追加、亜硫酸アンモンを添加して若干の重合調整剤の存在下常法に従って60～70℃、9時間反応、スルホン酸ソーダ基、末端エトキシ封鎖のポリエチレンオキサイド基及びエポキシ基を有する微黄色、粘調な共重合体の高分子化合物を得た。

40 【0068】得られた親水性の熱可塑性樹脂の100重量%に対し、得られた高分子化合物の30重量%を添加し、さらにトコフェノール（BASF社製、商品名「Uvinul 2000AO」）を1重量%添加した後、押出機にて、Tダイの温度が140℃の条件で厚さ20μmの層となるように、厚さ100μmのポリエチレンテレフタレートフィルム上に押し出して、コーティングされた製版用の透明プラスチックフィルムのインクジェット記録材（サンプル9）を作製した。

【0069】実施例8

50 実施例7において、高分子化合物の添加量を8重量%と

代えた以外は実施例7と同様にして製版用フィルムのインクジェット記録材（サンプル9）を作製した。

【0070】実施例9

実施例7において、高分子化合物の添加量を45重量%と代えた以外は実施例7と同様にして製版用フィルムのインクジェット記録材（サンプル11）を作製した。

【0071】比較例3

吸水性樹脂を押出機にて、Tダイの温度が140℃の条件下で厚さ20μmの層となるように、厚さ100μmの易接着性PETフィルムに熱ラミネートして、製版用の透明プラスチックフィルムのインクジェット記録材（サンプル12）を作製した。

【0072】得られた実施例7～9および比較例3の各サンプル（サンプル9～12）について、実施例1と同様の印刷品質の評価、耐湿性の評価を行った。得られた結果を下記表3に示す。

【0073】

【表3】

	サンプル No.	印刷品質	線のにじみ率
実施例7	9	A	101%
実施例8	10	A	108%
実施例9	11	B	100%
比較例3	12	A	122%

フロントページの続き

F ターム(参考) 2C056 FC06
 2H086 BA15 BA31 BA35
 4J002 BB18X BC04X BD05X BD09X
 BD10X BE04X BE05X BF02X
 BG01X BG04X BG05X BG06W
 BG07X BG08X BG09X BG13X
 CF10Y CK04Y GH01 GT00
 4J027 AC02 AC03 AC04 AC06 BA04
 BA05 BA06 BA07 BA08 BA09
 BA13 BA14 BA16 CA03 CA09
 CD08

30

40

【0074】表3から明らかなように、高分子化合物が10～40重量%分かった実施例7のインクジェット記録材（サンプル9）は、優れた印刷品質を保持し、かつ高温多湿にも耐えうる耐湿性が付与されていた。また、高分子化合物の含有量が40重量%より多い実施例9のインクジェット記録材（サンプル11）は、サンプル7と印刷品質について比較するとやや劣るが実用可能なレベルものであった。また、高分子化合物の添加量が10重量%未満の実施例8のインクジェット記録材（サンプル10）は、線のにじみが生じたが実用可能なレベルのものであった。一方、吸水性樹脂のみからなる記録層を有する比較例3のインクジェット記録材（サンプル12）は、線のにじみが激しく、実用不可能なものであった。

【0075】

【発明の効果】以上詳しく説明したように、本発明のインクジェット記録材は、優れた印刷品質を有し、良好な耐水性があり、かつ高温高湿度下で保存した後でも線の滲みのない優れた画像を保持することができる。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)